

D9

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-205093
 (43)Date of publication of application : 17.08.1989

(51)Int.Cl. C25D 11/22
 C25D 11/20
 C25D 11/22

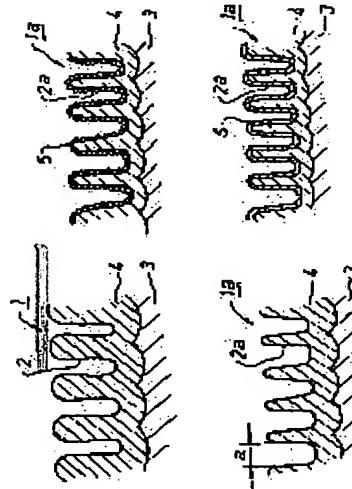
(21)Application number : 63-027346 (71)Applicant : NIPPON ALUM MFG CO LTD
 (22)Date of filing : 08.02.1988 (72)Inventor : ITO SEISHIRO
 ISHIDA SHINICHI
 HAGINO SEIJI

(54) COLORING METHOD FOR ALUMINUM OR ALUMINUM ALLOY

(57)Abstract:

PURPOSE: To form a desired colored film having many variations by reanodizing an anodized film formed on the surface of Al to expand the pore diameter of the film, then depositing a metal oxide in the pores by an electrophoresis method.

CONSTITUTION: The surface of the Al or Al alloy is anodized to form the anodized film 1, having the alumite pores 2. The film is then reanodized in an acidic or alkaline soln. to expand 2a the diameter of the pores 2 to about $\geq 300\text{\AA}$. The anodized film 1a expanded in the pore diameter is subjected to electrophoresis in a hydrosol of a metal such as Fe, Cr, Co, Mn, Ni, Cu or Ag the oxide (hydrinous oxide) of which is chromatic. The granular metal oxide 5 or laminar metal oxide 6 is deposited in the alumite pores (micropores) of the film 1a by this treatment. The selection of the color tone of the film from a wide range of hues is thereby enabled and the product having high versatility is obtd.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

平1-205093

⑫ Int. Cl. 4

C 25 D 11/22
11/20
11/22

識別記号

305
302
301

庁内整理番号

Z-8722-4K
8722-4K
Z-8722-4K

⑬ 公開 平成1年(1989)8月17日

審査請求 有 請求項の数 4 (全5頁)

⑭ 発明の名称 アルミニウムまたはアルミニウム合金の着色方法

⑮ 特願 昭63-27346

⑯ 出願 昭63(1988)2月8日

⑰ 発明者 伊藤 征司郎 奈良県生駒市あすか野北3丁目1番11号

⑱ 発明者 石田 慎一 大阪府大阪市淀川区三国本町3丁目9番39号 日本アルミニウム工業株式会社内

⑲ 発明者 萩野 清二 大阪府大阪市淀川区三国本町3丁目9番39号 日本アルミニウム工業株式会社内

⑳ 出願人 日本アルミニウム工業 株式会社 大阪府大阪市淀川区三国本町3丁目9番39号

㉑ 代理人 弁理士 大森 忠孝

明細書

1. 発明の名称

アルミニウムまたはアルミニウム合金の着色方法

2. 特許請求の範囲

1. アルミニウムまたはアルミニウム合金に腐蝕酸化皮膜を形成し、該皮膜に硫酸、リン酸、シウ酸等の酸性溶液または水酸化ナトリウム、リン酸三ナトリウム、炭酸ナトリウム等のアルカリ性溶液中で再腐蝕酸化処理を行って上記腐蝕酸化皮膜の孔径を拡大した後、Fe、Cr、Co、Mn、Ni、Cu、Al等の、酸化物（含水酸化物）が有色である金属のヒドロソル中で電気泳動によって該皮膜のミクロボアー中に金属酸化物（含水酸化物）を析出させることにより、上記金属酸化物（含水酸化物）特有の色調に着色するようとしたことを特徴とするアルミニウムまたはアルミニウム合金の着色方法。

2. 金属のヒドロソルとして、Fe、Cr、Co、Mn、Ni、Cu、Al等の硫酸塩、硝酸

塩、アンモニウム塩等の無機塩類、及びシウ酸、硝石酸等の有機塩類の内の少なくとも1種以上の水溶液に炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウム等の堿基性水溶液を加えて、直徑300Å以下の金属酸化物（含水酸化物）のヒドロソルを用いる請求項1記載のアルミニウムまたはアルミニウム合金の着色方法。

3. 電気泳動方法として、該皮膜を陰極として直流またはバ尔斯の電圧を印加するかまたは交流の電圧を印加して行なう請求項1記載のアルミニウムまたはアルミニウム合金の着色方法。

4. 着色処理後水洗等の洗浄を行った後、着色皮膜に120~300℃の加熱処理を行なう請求項1記載のアルミニウムまたはアルミニウム合金の着色方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、アルミニウムまたはアルミニウム合金製品、例えばアルミニウムサッシ、引戸、玄関等の建築製品、ショーケース、日用品、脚立、橋

子、装飾用品、機物、ダイカスト、車輌または船舶等の部品に使用されるアルミニウムまたはアルミニウム合金の着色方法に関する。

(従来の技術)

近來の消費生活、需要嗜好の多様化に伴い、アルミニウムまたはアルミニウム合金製品についても種々の色、特に赤、黄、青のみならずそれらの各種中間色、更にはそれらのバステルカラー(不透明色)に着色することが要求されるようになっている。

従来の電解着色方法としては、アルミニウムまたはアルミニウム合金に陽極酸化皮膜を形成し、金属塩水溶液中で電解して陽極酸化皮膜内に金属を析出させ、それによる光の反射・吸収を利用して着色する2次電解方法が採用されている。

(発明が解決しようとする問題点)

上記従来の方法によれば、主として析出した金属自体の効果によって着色するので、着色の範囲の幅が小さく、近來の需要嗜好の多様化に充分対応することができない。またそのような問題を解

決するために特開昭60-292590(特開昭62-151595)において、アルミニウム及びアルミニウム合金の陽極酸化皮膜組成物の製造方法が提案されている。しかしその方法では、陽極酸化皮膜に形成される小孔の直徑が小さいため充分酸化物を析出させることができない。

(問題点を解決するための手段)

本発明者はアルミニウムまたはアルミニウム合金を着色する場合において上記問題点を解決する方法を研究した結果、アルマイト孔(ミクロボア)の孔径拡大処理を行い、その後酸化物(含水酸化物)が有色である金属のヒドロソル中で電気泳動によって該皮膜のアルマイト孔中に金属酸化物(含水酸化物)を析出させることがわめて有効であることを見出し、本発明を完成させるに至った。

即ち本発明は、アルミニウムまたはアルミニウム合金に陽極酸化皮膜を形成し、該皮膜に硫酸、リン酸、シュウ酸等の酸性溶液または水酸化ナトリウム、リン酸三ナトリウム、炭酸ナトリウム等

のアルカリ性溶液中で再陽極酸化処理を行って上記陽極酸化皮膜の孔径を拡大した後、Fe、Cr、Co、Mn、Ni、Cu、Ag等の、酸化物(含水酸化物)が有色である金属のヒドロソル中で電気泳動によって該皮膜のミクロボア中に金属酸化物(含水酸化物)を析出させることにより、上記金属酸化物(含水酸化物)特有の色調に着色するようにしたことと特徴とするアルミニウムまたはアルミニウム合金の着色方法である。

ここでいうヒドロソルとは、多核錯イオン～コロイド状態の範囲にある粒子をさす。多核錯イオンとは、单核錯イオンがOH⁻を加橋子として面なり(オール化という)、高分子量になったイオンをいう。

(手段の説明)

(1) アルミニウムまたはアルミニウム合金に陽極酸化皮膜を形成するには、通常の陽極酸化法が採用される。例えば、硫酸、リン酸、クロム酸等からなる無機酸、シュウ酸、スルホサリチル酸、マロン酸等からなる有機酸または水酸化ナトリウム

ム、リン酸三ナトリウム等からなる水溶液中で、直流、交流、パルス、PR波または交直混迭法による電解によって陽極酸化皮膜が形成される。これにより第1図に示すようなアルマイト孔2を備えた陽極酸化皮膜1が得られる。なお第1図～第4図中、3は母材、4はバリヤー層である。

上記孔径を拡大する方法としては、例えば無機酸中で試料を腐蝕とし、直流若しくはパルスまたは交流を印加する方法、或いは無機酸中に試料を浸漬させる方法を用いる。これにより第2図に示すような拡大されたアルマイト孔2aを得ることができる。なおアルマイト孔2aの直徑aは、約300Å以上に拡大することが好ましい。

上記孔径の拡大された陽極酸化皮膜1aを、Fe、Cr、Co、Mn、Ni、Cu、Ag等の、酸化物(含水酸化物)が有色である金属のヒドロソル中で電気泳動によって該皮膜1aのアルマイト孔(ミクロボア)中に、第3図に示す粒状の金属酸化物5、または第4図に示す層状の金属酸化物6を析出することができる。

上記金属酸化物としては、例えばFe、Cr、Co、Mn、Ni、Cu、Al等の有色のものが使用される。またここで金属酸化物とは、水和金属酸化物を含むものであり、有色とは、有彩色及び白色を除く無彩色を意味する。

要求される色調により、種々の金属が単独で或は複数が混合されて適宜使用される。本発明では、後述するように金属酸化物のヒドロソルを使用しているので、金属そのものではなく金属酸化物による独特の着色が得られる。

(2) 上記金属のヒドロソルとして、例えばFe、Cr、Co、Mn、Ni、Cu、Al等の硫酸塩、硝酸塩、アンモニウム塩等の無機塩類、及びシュウ酸、酒石酸等の有機酸類の内の少なくとも1種以上の水溶液に炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウム等の堿基性水溶液を加えて、直徑300A以下の金属酸化物(含水酸化物)のヒドロソルが用いられる。

上記ヒドロソルの調製法としては、金属塩水溶液に堿基性水溶液を加える方法が採用される。例

えば：

a. 酸化鉄のヒドロソルでは、1mol/lの $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液250mlに搅拌しながら1.25mol/lの Na_2CO_3 水溶液を約20ml/minの速度でpHが2.5になるまで加え、搅拌しながら30分間放置して透明な水和酸化鉄のヒドロソルを得る。

b. 酸化クロムのヒドロソルでは、0.4mol/lの $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 水溶液500mlに0.4mol/lの Na_2CO_3 水溶液を約20ml/minの速度でpHが3.0になるまで加えて透明な水和酸化クロムのヒドロソルを得る。

c. 酸化コバルトのヒドロソルでは、0.5mol/lの CoSO_4 水溶液100mlに0.5mol/lの Na_2CO_3 水溶液を約10ml/minの速度でpHが3.2になるまで加えて酸化コバルトのヒドロソルを得る。

(3) 上記電気泳動方法としては、例えば該皮膜を陽極として直流またはパルスの電圧を印加するかまたは交流の電圧を印加して行なう方法が採

用される。

上記ヒドロソル中の電気泳動方法に用いる通電波形としては、例えば第5図～第7図のような方法が採用される。

第5図は直流電圧を印加する場合、第6図はパルス電圧を印加する場合、第7図は交流電圧を印加する場合の一例をそれぞれ示している。なお、上記方法に限らず、ヒドロソル中の金属酸化物を電気泳動させる方法であればどのような方法を採用してもよい。

(4) なお必要に応じて、例えば着色処理後水洗等の洗浄を行った後、着色皮膜に120～200℃の加熱処理を行なう方法が採用される。この熱処理を行なうことにより、粒状の金属酸化物5(第3図)、または層状の金属酸化物6(第4図)に含まれる水酸化物が除去されて新たな色調を得ることができる。

[第1実施例]

① 純アルミニウム(JIS呼称:A1100 P-H24)を17wt%硫酸浴中で、常法により

陽極酸化処理し、皮膜厚さ10μmの陽極酸化皮膜を得た。

② 該皮膜を陽極とし、カーボンを対極としてリン酸10wt%浴中で直流の電圧10Vを10分間印加し、孔径の拡大処理を行った。

③ 水洗洗浄を行った後、該皮膜を陰極とし、ステンレスを陽極として炭酸ナトリウムでpH2.85に調整した0.1M硫酸アンモニウム・1.2水溶液浴中で、第5図に示す直流の電圧V1-14Vを印加した。得られた色調と印加時間t1との関係は以下の通りである。

印加時間t1	色調
1分間	淡黄色
2分間	黄色
3分間	黄金色
5分間	赤褐色

[第2実施例]

① 純アルミニウム(JIS呼称:A1200 P-H14)を17wt%硫酸浴中で、常法により

膜を得た。

② 該皮膜を陽極とし、カーボンを対極としてリン酸10wt%浴中で直流の電圧10Vを10分間印加し、孔径の拡大処理を行った。

③ 該皮膜を陰極とし、カーボンを陽極として水酸化アンモニウムでpH8.02に調整した0.05M硫酸コバルト・アンモニウム・6水和物の水溶液中で、第6図に示す直流のパルス(印加時間t2=2秒、休止時間t2=1秒)V2=12Vを印加した。得られた色調と印加時間t3との関係は以下の通りである。

印加時間t3	色調
5分間	赤紫色

④ さらに該皮膜を電気炉を用いて150℃、2時間加熱処理をすると灰色の皮膜を得た。

【第3実施例】

① 鋼食アルミニウム合金(JIS呼称:A6063S-T5)を3wt%ショウ酸浴中で、常法により陽極酸化処理し、皮膜厚さ6μmの黄金色の陽極酸化皮膜を得た。

できる。

しかも孔径に拡大処理を行なうことにより、アルマイト孔2aに粒状の金属酸化物5、または層状の金属酸化物6を大量に析出させることができるので、電気泳動における通電時間を僅かに変化させただけで広い範囲にわたる色相(例えば淡黄色から赤褐色に至る色)から所望の色調を選択することができる。従ってこの点からも変化に富んだ有色の皮膜を得ることができ、多くの購買者の好みに合せた製品の製作を可能にする。

本発明はヒドロソル中で電気泳動によって該皮膜のミクロボラー中に金属酸化物(含水酸化物)を析出させる方法を採用しているので、従来の金属を析出させる方法と比較すると耐久性が非常に良好となる。また例えばCr塩浴を用いた場合、皮膜の耐摩耗性が向上する等、金属酸化物(含水酸化物)特有の性能が付与される。

なお本発明におけるヒドロソルの金属酸化物は水酸化物をも含んでいるので、必要に応じて加熱処理を行なった場合に、粒状の金属酸化物5、ま

② 該皮膜を陽極とし、カーボンを対極としてリン酸三ナトリウム10wt%浴中で直流の電圧15Vを5分間印加し、孔径の拡大処理を行った。

③ 水洗洗浄を行った後、該皮膜を水酸ナトリウムでpH5.80に調整した0.5M硫酸ニッケル・6水和物の水溶液中で、ニッケルを対極として第7図に示す交流の電圧V3=18Vを印加時間t3=5分間印加した。得られた色調は略灰色であった。

(発明の効果)

以上説明したように本発明によると、陽極酸化皮膜を形成した後、アルマイト孔2の孔径拡大処理を行なっているので、第2図に示すように、アルマイト孔2aの直径aが300Å程度に拡大され、第3図に示す粒状の金属酸化物5、または第4図に示す層状の金属酸化物6が析出されやすくなる。従って析出した金属酸化物5、6がアルマイト孔2aに強固かつ充分に析出し、変化に富んだ有色の皮膜を得ることができ、近年の需要嗜好の多様化に充分対応できる製品を提供することができる。

たは層状の金属酸化物6に含まれる水酸化物が除去されて新たな色調を得ることができる。従って層状皮膜の色調をより広い色相(例えば淡黄色から緑色に至る色)の中から選択することができる。従って多用途に富んだ製品を提供することができる。

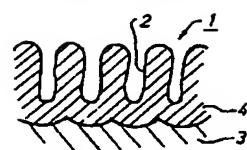
4. 図面の簡単な説明

第1図はアルマイト孔を備えた陽極酸化皮膜の断面模式図、第2図はアルマイト孔を拡大した状態を示す陽極酸化皮膜の断面模式図、第3図は拡大したアルマイト孔に粒状の金属酸化物(含水酸化物)を析出させた状態を示す陽極酸化皮膜の断面模式図、第4図は拡大したアルマイト孔に層状の金属酸化物(含水酸化物)を析出させた状態を示す陽極酸化皮膜の断面模式図、第5図~第7図は本発明の電気泳動に採用することのできる電圧印加方法を示す図である。

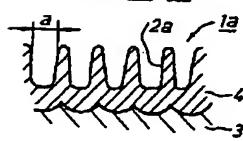
特許出願人 日本アルミニウム工業株式会社

代理人弁理士 大森忠學

第1図



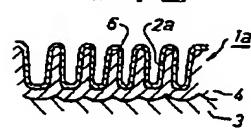
第2図



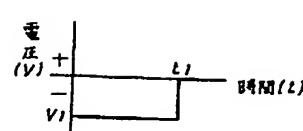
第3図



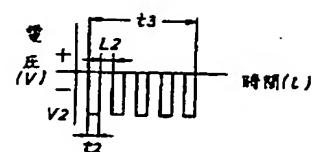
第4図



第5図



第6図



第7図

